

PAT-NO: JP363145735A  
DOCUMENT-IDENTIFIER: JP 63145735 A  
TITLE: ZIRCONIUM ALLOY  
PUBN-DATE: June 17, 1988

INVENTOR-INFORMATION:

NAME  
ANADA, HIROYUKI  
SHIDA, YOSHIKI  
KODAMA, TSUYOSHI

ASSIGNEE-INFORMATION:

NAME  
SUMITOMO METAL IND LTD

COUNTRY  
N/A

APPL-NO: JP61291749  
APPL-DATE: December 8, 1986

INT-CL (IPC): C22C016/00

ABSTRACT:

PURPOSE: To obtain a Zr alloy having an excellent antinodular corrosive characteristic at low cost, by specifying the compsn. consisting of Nb, Sn, Fe, Cr, Ni and Zr.

CONSTITUTION: The Zn alloy contains the compsn. consisting of, by weight, one or more kinds among 0.1% Nb, 0.2% Sn, further 0.25% Fe, 0.20% Cr, 0.3% Ni, the balance Zr with inevitable impurities, and has the excellent antinodular corrosive characteristic. the Sn content thereof is decreased as well as the specific ratios of Fe, Cr, Ni, etc., are added therein, by which the cost is lowered and the antinodular corrosive characteristic is improved.

COPYRIGHT: (C)1988, JPO&Japio

DERWENT-ACC-NO: 1988-209312

DERWENT-WEEK: 198830

COPYRIGHT 1999 DERWENT INFORMATION LTD

TITLE: Zirconium alloy used as structural material in  
nuclear reactors - comprises zirconium, niobium, tin,  
iron, chromium and nickel

PATENT-ASSIGNEE: SUMITOMO METAL IND LTD(SUMQ)

PRIORITY-DATA: 1986JP-0291749 (December 8, 1986)

| PATENT-FAMILY: | PUB-DATE      | LANGUAGE |
|----------------|---------------|----------|
| PUB-NO         |               |          |
| PAGES MAIN-IPC |               |          |
| JP 63145735 A  | June 17, 1988 | N/A      |
| N/A            |               | 004      |

| APPLICATION-DATA: | APPL-DESCRIPTOR | APPL-NO        |
|-------------------|-----------------|----------------|
| PUB-NO            |                 |                |
| APPL-DATE         |                 |                |
| JP 63145735A      | N/A             | 1986JP-0291749 |
| December 8, 1986  |                 |                |

INT-CL (IPC): C22C016/00

ABSTRACTED-PUB-NO: JP 63145735A

BASIC-ABSTRACT:

Zr alloy has compsn. comprising 0.1-1.2% Nb, 0.2-1.2% Sn, one or more of 0.25% or less Fe, 0.20% or less Cr, and 0.3% or less Ni, and balance Zr and impurities. It has excellent resistance to nodular corrosion.

USE - The Zr alloy is used for structural material such as fuel cladding tubes of water-cooling type nuclear reactors, having markedly excellent nodular corrosion resistance, and small neutron absorption cross-section.

CHOSEN-DRAWING: Dwg.0/0

TITLE-TERMS: ZIRCONIUM ALLOY STRUCTURE MATERIAL NUCLEAR REACTOR  
COMPRISE ZIRCONIUM NIOBIUM TIN IRON CHROMIUM NICKEL

ADDL-INDEXING-TERMS:  
FUEL CLAD TUBE

DERWENT-CLASS: K05 M26

CPI-CODES: K05-B04B; M26-B06; M26-B06N; M26-B06T;

SECONDARY-ACC-NO:

CPI Secondary Accession Numbers: C1988-093533

⑨ 日本国特許庁 (J P)

⑩ 特許出願公開

⑪ 公開特許公報 (A)

昭63-145735

⑫ Int. Cl.<sup>4</sup>

識別記号

庁内整理番号

⑬ 公開 昭和63年(1988)6月17日

C 22 C 16/00

6411-4K

審査請求 未請求 発明の数 1 (全4頁)

⑭ 発明の名称 ジルコニウム合金

⑮ 特 願 昭61-291749

⑯ 出 願 昭61(1986)12月8日

⑰ 発 明 者 穴 田 博 之

兵庫県尼崎市西長洲本通1丁目3番地 住友金属工業株式会社総合技術研究所内

⑱ 発 明 者 志 田 善 明

兵庫県尼崎市西長洲本通1丁目3番地 住友金属工業株式会社総合技術研究所内

⑲ 発 明 者 小 玉 強

兵庫県尼崎市西長洲本通1丁目3番地 住友金属工業株式会社総合技術研究所内

⑳ 出 願 人 住友金属工業株式会社

大阪府大阪市東区北浜5丁目15番地

㉑ 代 理 人 弁理士 広瀬 章一

# 明 細 書

## 1. 発明の名称

ジルコニウム合金

## 2. 特許請求の範囲

重量％で、

Nb:0.1~1.2 %, Sn:0.2~1.2 %,

さらに、

Fe:0.25 %以下、Cr:0.20 %以下、および

Ni:0.3%以下のうち1種もしくは2種以上、

残部がジルコニウムおよび付随不純物

からなる組成を有する、耐ノジュラーコロージ

ョン性にすぐれたジルコニウム合金。

## 3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は、耐ノジュラーコロージョン性に優れたジルコニウム合金に関する。

(従来の技術)

ジルコニウム合金は、本来ジルコニウムが有する耐食性をさらに向上させたものであり、熱中性子吸収断面積が小さいこと、高温水中あるいは高

温水蒸気中での耐食性が良好である等の長所を有しているので、水冷型原子炉の燃料被覆管等の構造用材料として用いられている。

現在商業的に最も広く用いられているジルコニウム合金にはASTM、JIS等に規定されているジルカロイ-2およびジルカロイ-4がある。ジルカロイ-2は沸騰水型原子炉の燃料被覆管として、またジルカロイ-4は加圧水型原子炉の燃料被覆管および沸騰水型原子炉のチャンネルボックスとして用いられている。ジルカロイ-2、ジルカロイ-4以外のジルコニウム合金としてはソ連で燃料被覆管として実用されていると言われる1 wt%のNbを含むZr-1 Nb合金、沸騰水型原子炉の圧力管として使用されている2.5 wt%のNbを含むZr-2.5 Nb等がある。

しかしながら、これらの合金の耐食性は必ずしも十分ではなく、例えば、水冷加圧型炉の燃料被覆管に用いた場合には、ノジュラーコロージョンと呼ばれる異常な腐食現象が発生することがあった。この現象は沸騰水型原子炉のジルカロイ-2の被

腐食に発生しやすいと言われており、正常であれば高温水または水蒸気との反応による黒色の緻密な酸化皮膜が均一に生成するのであるが、ノジュラコーロージョン現象（以下に「ノジュラ」という）が生ずると、白色の点状酸化物が生成し、これら被覆層の健全な肉厚の減少が急速に進むため、重大な問題とされているものである。

このノジュラコーロージョンについては各種の研究が行なわれており、その防止対策についていくつかの方法が提案されている。それらの提案としては、例えば、

① ジルカローイ-2 またはジルカローイ-4（以下、単に「ジルカローイ合金」という）の素板または中間段階で外面のみを（ $\alpha + \beta$ ）または $\beta$ 相まで加熱した後、急冷処理をしてジルカローイ合金中に生成する金属間化合物の新出形態を酸化させ耐ノジュラコーロージョン性を得ようとする方法と、

② ジルカローイ-2 またはジルカローイ-4 の組成に0.05~1.0 %のNbを含有させて耐ノジュラコー

ロージョン性を得ようとする方法（特開昭60-36640 号）があげられる。

（発明が解決しようとする問題点）

しかしながら、前記提案はそれぞれ次のような問題を包含している。第1の提案方法では、外面のみ急冷処理するという面倒な工程を加えねばならず、温度コントロールも注意を払う必要があり、この提案方法を用いることは、設備を増やし、さらに工程をも増やすため、製造費用および検査費用の増加などの相当なコストアップが予想される。

次の第2の提案方法は、ジルカローイ合金が純ジルコニウムよりも耐食性に優れていることと、Nbを含有させることにより耐食性が向上するという2つの従来知見を組み合わせたものと考えられる。したがって、ジルカローイ合金をベースとしてNbを含有させた前記提案方法により得られた合金は、従来のジルカローイ合金に比べて耐食性の向上がみられるが、この第2の提案方法によるNbの所定量をジルカローイ合金ベースに含有させるだけでは、

通常伊外試験で行なわれるノジュラコーロージョンに対する低酸性評価テスト（500℃、105 気圧、高温高圧水蒸気中）にみられるような過酷条件下でのノジュラコーロージョンの発生を抑制することはできなかった。

かくして、本発明の目的は、従来よりすぐれた耐ノジュラコーロージョン性を有するより安価なジルコニウム合金を提供することである。

（問題点を解決するための手段）

本発明者らは、上記欠点を解決すべく、各種合金成分の耐ノジュラコーロージョン性に及ぼす影響について種々検討を重ねた結果、次のような新しい知見を得た。

① 耐ノジュラコーロージョン性の観点から特にFe、Cr、Niに含有する場合に5%量を少なくする方が良い効果が得られること。但し、強度の向上のために5%の添加を必要とする場合は、1.2 wt%までは特に耐食性の低下をおこさず含有させることができること。

5%はNbが耐食性を低下させるのを抑制する効果

があることとされているが、現状のスポンジおよび溶解技術からはNbは通常20ppm 程度含有にすぎないことから、このNbが耐食性を低下させるのを抑えるためには0.2 %含有されれば十分であること。

以上のように、本発明者らは従来あまり注目されなかったNb添加による効果の検討を行い、得られた前述の新たな知見に基づき本発明を完成した。ここに、本発明の要旨とするところは、重量%

Nb:0.1~1.2 %, Sn:0.2~1.2 %,

さらに、

Fe:0.25 %以下、Cr:0.20 %以下、および

Ni:0.3%以下のうち1種もしくは2種以上、

残部がジルコニウムおよび付随不純物

からなる組成を有する、耐ノジュラコーロージョン性にすぐれたジルコニウム合金である。

次に、本発明をさらに詳しく説明する。

（作用）

本発明におけるジルコニウム合金の組成成分を

上述の如く限定する理由を下記に説明する。

(4) Nb: Nbは通常の耐ノジュラーコロージョン性を改善する目的で加えられるが、本発明のように従来のジルカロイ合金よりSn含有量が少なく、Fe、CrおよびNiが共存して含有される条件下では、Nb含有量が0.1重量%から本発明合金における耐ノジュラーコロージョン性の効果が現れる。したがって、Nbが0.1重量%より多く加えられるに従い、前記合金の耐食性改善効果がさらに向上し、また強度も同時に向上する。

しかしながら、Nbは高価な元素であり、また中性子吸収も大きいいため含有量が少ない方が望ましい。本発明では、上記の点を考慮して、Nb含有量の上限を1.2重量%とする。

(5) Sn: Snは少量の含有で本発明合金の耐食性改善効果が得られ、耐食性向上のためには好ましい元素である。しかし、Snは同時にその含有量が多すぎるとかえって耐食性を低下させる性質を有する。本発明においてSn含有量を少量とするのは不純物としてのNが有する耐食性を低下さ

せる影響を抑えるためである。本発明では0.2重量%のSn含有でその抑制効果を示す。

Snの含有量と得られる合金との間の特性について調べたところ予想外にも、少量のSnが有効であり、Sn含有量が1.2重量%までは耐食性を低下させないことが確認できた。したがって、本発明のSn含有量の上限を1.2重量%とする。好ましくは、0.8重量%である。

また、Snは強度向上にも有効な元素であるため、強度向上が必要な場合には、本発明の範囲内で、より多量に含有させるのが好ましい。

(6) Fe: Feもまた本発明合金の耐食性向上に有効な元素であり、その含有量の増加に伴ない耐食性向上の効果が得られる。しかし、Fe含有量が多すぎると逆に耐食性の低下を示す。したがって、本発明では、Fe含有量の上限を0.25重量%とする。

(7) Cr: CrはFeと同様に本発明合金の耐食性向上に有効な元素であり、その含有量の増加に伴ない耐食性向上の効果が得られる。しかしその含有

量が0.2重量%を超えると逆に耐食性の低下を示す。特に焼鈍温度に敏感に影響されるのであまり多量の含有は好ましくない。したがって、本発明では、Cr含有量の上限を0.2重量%とする。

(8) Ni: NiもFe、Crと同様に本発明合金の耐食性向上に有効な元素であり、その含有量の増加に伴ない耐食性向上効果が得られる。しかし、含有量が0.3重量%を超えると逆に耐食性の低下を示す。したがって本発明では、Ni含有量の上限を0.3重量%とする。

さらに、本発明にあっては、耐食性、機械的性質、中性子吸収を考慮して以下に述べる添加成分の組成範囲とするのが好ましい。

$$E M = Nb + Sn + (Fe + Cr + Ni)$$

上記式のEMは本発明合金に含有する化学成分の含有量の総和を表わすものである。本発明合金の機械的性質を考慮して、その総和量は0.7重量%以上であればよい。Sn量はNb量とFe、CrおよびNi量から上記総和量EM

が0.7重量%以上になるように、0.2～1.2重量%の範囲で設定する。

#### (実施例)

本実施例の試験片はArアーク溶接法を用いて第1表に示す化学成分を有する合金を溶製し、下記のフローチャートに示す加工工程を経て得られた厚さ2mmの板材を用いた。前記板材を試験片として腐蝕水素気オートクレープ試験に基づき耐食性の評価を行った。耐食性の評価は前記試験に基づくノジュラーコロージョンの発生有無(具体的には、直径0.1mm以上の白色球状腐蝕物を目視検査で判定した)。

なお、前記試験は530℃、105気圧、100時間のオートクレープ条件で行った。

#### 板材加工工程

β処理(1050℃×1hr→水冷)→熱間圧延(700℃×2hr、8d(加工度)≈50%)→中間焼鈍(650℃×2hr)→冷間圧延(8d≈70%)→最終焼鈍(577℃×3hr)→板材(試験片)

第1表 — 本発明材と比較材の耐食性比較

| 試料 | Sn   | Fe   | Cr   | Si   | ノジュール有無 | 備考                             |
|----|------|------|------|------|---------|--------------------------------|
| 1  | —    | 1.53 | 0.14 | 0.11 | ×       | ジルコニイ-2                        |
| 2  | —    | 1.55 | 0.20 | 0.12 | —       | ジルコニイ-4 比較材                    |
| 3  | 0.21 | 1.55 | 0.12 | 0.10 | ×       | (ジルコニイ-2)+Sn                   |
| 4  | 0.22 | 1.53 | 0.18 | 0.11 | —       | (ジルコニイ-2)+Sn<br>(特開昭62-35540号) |
| 5  | 0.21 | 1.55 | 0.15 | 0.15 | —       | 高Si比較材                         |
| 6  | 0.24 | 1.32 | 0.20 | 0.11 | ×       | 高Si比較材                         |
| 7  | 0.30 | 1.70 | 0.15 | 0.15 | ×       | 高Si比較材                         |
| 8  | 0.48 | 1.40 | 0.20 | 0.15 | ×       | 高Si比較材                         |
| 9  | 1.03 | 1.10 | 0.27 | 0.11 | ×       | 高Si比較材                         |
| 10 | 0.50 | 1.05 | 0.15 | 0.12 | ○       | 以下本発明材                         |
| 11 | 1.05 | 0.77 | 0.11 | 0.09 | ○       | 以下本発明材                         |
| 12 | 1.10 | 0.43 | 0.08 | 0.16 | ○       | 以下本発明材                         |
| 13 | 1.10 | 0.25 | 0.05 | 0.09 | ○       | 以下本発明材                         |
| 14 | 0.53 | 0.47 | 0.10 | 0.05 | ○       | 以下本発明材                         |
| 15 | 0.40 | 0.40 | 0.11 | 0.27 | ×       | 高Si比較材                         |
| 16 | 0.40 | 0.50 | 0.13 | 0.20 | ○       | 以下本発明材                         |
| 17 | 0.40 | 0.50 | 0.25 | 0.05 | ○       | 以下本発明材                         |
| 18 | 0.47 | 0.51 | 0.22 | 0.17 | ○       | 以下本発明材                         |
| 19 | 0.51 | 0.50 | 0.24 | 0.10 | ○       | 以下本発明材                         |
| 20 | 0.54 | 0.53 | 0.20 | 0.11 | ×       | 高Si比較材                         |

(続)

(続)

| 試料 | Sn   | Fe   | Cr   | Si   | ノジュール有無 | 備考     |
|----|------|------|------|------|---------|--------|
| 21 | 0.40 | 0.52 | 0.20 | 0.30 | ○       | 以下本発明材 |
| 22 | 0.51 | 0.50 | 0.18 | 0.09 | ○       | 以下本発明材 |
| 23 | 0.53 | 0.50 | 0.18 | 0.05 | ○       | 以下本発明材 |
| 24 | 0.55 | 0.53 | 0.10 | —    | ○       | 以下本発明材 |
| 25 | 0.40 | 0.51 | 0.05 | 0.20 | ○       | 以下本発明材 |
| 26 | 0.22 | 1.10 | 0.25 | 0.10 | ○       | 以下本発明材 |
| 27 | 0.21 | 0.37 | 0.18 | 0.09 | ○       | 以下本発明材 |
| 28 | 0.15 | 0.61 | 0.25 | 0.15 | ○       | 以下本発明材 |
| 29 | 0.21 | 0.30 | —    | 0.15 | ○       | 以下本発明材 |
| 30 | 0.13 | 0.22 | 0.25 | 0.08 | ○       | 以下本発明材 |
| 31 | 0.31 | 1.00 | 0.24 | —    | ○       | 以下本発明材 |
| 32 | 0.30 | 0.30 | —    | 0.14 | ○       | 以下本発明材 |
| 33 | 0.25 | 0.50 | —    | 0.25 | ○       | 以下本発明材 |
| 34 | 0.05 | 0.42 | 0.20 | 0.13 | ×       | 高Si比較材 |
| 35 | 0.03 | 1.05 | 0.23 | 0.18 | ×       | 高Si比較材 |

(注) ○ : ノジュールなし

× : ノジュール発生

第1表に本発明合金材と比較用合金材の耐食性の評価の結果をまとめて示した。

第1表からわかるように、前記試験条件で試験試料1、2、3、4に示すジルコニイ合金および従来のジルコニイ+Sn合金、すなわち、比較合金材はいずれもノジュール・コロージョンの発生が確認され、また試験試料5～8に示す本発明の合金材も同様に合金ではあるがSn量が本発明の範囲の1、2重量%を超える比較合金材は同様にノジュール・コロージョンの発生が確認された。また試験試料9、15、20に示す合金は、それぞれ、Fe、Cr、Si量が本発明の範囲を超えており、さらに試験試料34、35はSn量が本発明の範囲を超えており、いずれもノジュール・コロージョンの発生が確認された。しかし本発明の範囲にある試験試料10～14、16～19、21～33に示す本発明合金材にはいずれもノジュール・コロージョンの発生が確認されなかった。

したがって、本発明の範囲内の組成成分を有する合金材は従来より耐ノジュール・コロージョン性が確認されている比較用合金材に比べ、さらに優

れた耐ノジュール・コロージョン性を有することがわかった。

(発明の効果)

以上のように、本発明によれば、耐ノジュール・コロージョン性にすぐれているといわれる従来のジルコニウム合金よりもSn含有量を大幅に減らし、また、他の添加成分Fe、Cr、Siを任意に1種以上選択して本発明で規定する量だけ添加することにより、むしろ従来に比べさらに一層優れた耐ノジュール・コロージョン性が得られるのである。

したがって、本発明によれば、従来よりもさらに過酷な条件下でも耐ノジュール・コロージョン性を有する優れたジルコニウム合金材が供給できる。

出願人 住友金属工業株式会社

代理人 弁護士 広 田 章 一